

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003)

PCT

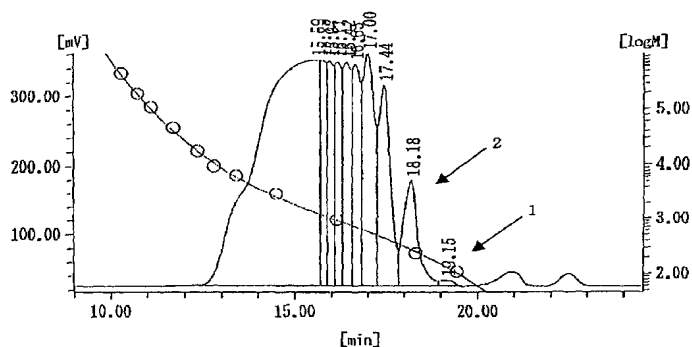
(10) 国際公開番号
WO 03/042267 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 8/04 INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒882-0032 宮崎県 延岡市 中の瀬町二丁目 5 9 5 5 番地 Miyazaki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/11924
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 15 日 (15.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-350949 2001 年 11 月 16 日 (16.11.2001) JP
特願 2002-306573 2002 年 10 月 22 日 (22.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭有機材工業株式会社 (ASAHI ORGANIC CHEMICALS)
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲富 茂樹 (INATOMI, Shigeki) [JP/JP]; 〒480-0105 愛知県 丹羽郡扶桑町 大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭有機材工業株式会社 愛知工場内 Aichi (JP). 田上 昇 (TANOUE, Noboru) [JP/JP]; 〒480-0105 愛知県 丹羽郡扶桑町 大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭有機材工業株式会社 愛知工場内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 敬介, 外 (WATANABE, Keisuke et al.); 〒100-0006 東京都 千代田区 有楽町 1 丁目 4 番 1 号 三信ビル 2 2 9 号室 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: PHENOLIC NOVOLAKS AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ノボラック型フェノール樹脂及びその製造方法



(57) Abstract: A process for production of phenolic novolaks which comprises the step of conducting heterogeneous reaction of a phenol with 0.40 to 0.93 mol of an aldehyde per mol of the phenol in the presence of at least 25 parts by mass of a phosphoric acid per 100 parts by mass of the phenol. This process can give in high yield phenolic novolaks controlled in the contents of monomeric and dimeric phenols and in polydispersity.

(57) 要約:

フェノール類と、フェノール類 1 モルに対して 0.40 モル～0.93 モルのアルデヒド類とを、フェノール類 100 質量部に対して 25 質量部以上のリン酸類の存在下で不均一系反応させる工程を有するノボラック型フェノール樹脂の製造方法により、フェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量や分散比が制御されたノボラック型フェノール樹脂を高収率で得ることができる。



WO 03/042267 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則 4.17 に規定する申立て:

- AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT,

RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG) の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(ii))

- US のみのための発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

- 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ノボラック型フェノール樹脂及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、ノボラック型フェノール樹脂及びその製造方法に関し、特にフェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量や分散比（ M_w/M_n ）が制御されたノボラック型フェノール樹脂、及びその様な樹脂を高収率で製造できる製造方法に関する。

10

背景技術

従来、ノボラック型フェノール樹脂は、一般に酸性触媒の存在下、フェノール類とアルデヒド類との均一系反応から乳化現象を起点とした不均一系反応に転じた後、さらに反応を進めて所望の縮合度を有する初期縮合物の生成を確認して縮合反応を終了し、次いで減圧濃縮による該初期縮合物中の低分子量成分の低減化及び脱水が行なわれることによって製造されている。そして、ノボラック型フェノール樹脂は、比較的良好な電気特性を有し、しかも耐熱性、難燃性にも優れていることから、例えば優れた電気特性が要求される電気・電子材料や半導体封止材等に用いられるエポキシ樹脂の製造用ベースレジンもしくはエポキシ樹脂用硬化剤をはじめとして、積層板、成形材料、鋳型材料等のバインダーなど広く使用されている。

しかし、従来のノボラック型フェノール樹脂を電気・電子材料や半導体封止材等に用いた場合には、樹脂中にフェノール類モノマーやフェノール類ダイマーを多く含有するため、臭気を伴うフェノール類モノマーの気散による環境汚染等のフェノール類モノマーに起因する諸問題、液晶用ガラスのような基板上に塗布したフォトリジストをバークする際に昇華して装置側面や天井に析

出するフェノール類ダイマーの基板上への落下による生産効率の低下、耐熱性等に影響を及ぼす樹脂硬化物の架橋密度の低下等のフェノール類ダイマーに起因する諸問題があった。また、分子量分布幅が広いと、溶融樹脂の粘度が高く、成形性に劣るという問題もあった。

また、ノボラック型フェノール樹脂を鋳物用のバインダーとして用いた場合には、フェノールモノマーがP R T R法（環境汚染物質排出移動登録）に該当すること、さらに、バインダー中に含まれるフェノールモノマーが高温雰囲気下でヤニとなってガス欠陥など鋳物不良の原因となることなどから、フェノール樹脂中のフェノールモノマーをできるだけ低減することが求められている。すなわち、鋳物用バインダー用のフェノール樹脂としては、フェノール類モノマーの含有量が低減され、低分子量でかつ分子量分布の狭いという特性を有するノボラック型フェノール樹脂が求められている。

この様なフェノール樹脂中のフェノール類モノマーやフェノール類ダイマーの低減化方法として、例えば縮合反応終了後のノボラック系縮合物を150℃～210℃で濃縮する際に不活性ガスや水蒸気を吹き込んで低分子量成分を除去する方法が提案されている（特公平7-91352号公報）。しかし、この方法によれば、フェノール類モノマーやフェノール類ダイマーの低減効果は確かではあるが、これらを除去することによって樹脂の収率が低下するという問題があった。

本発明は以上の事情を背景としてなされたものであって、フェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量や分散比（ M_w/M_n ）が制御されたノボラック型フェノール樹脂を提供することを目的とする。

具体的には、フェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーによる環境汚染、フォトレジストのベーキング工程での生産性阻

- 害、樹脂硬化物の架橋密度の低下などのおそれがなく、しかも溶解樹脂の低粘度化が可能なノボラック型フェノール樹脂、及びフェノール類モノマーが少なく、フェノール類ダイマーが多く、低分子量でかつ分子量分布が狭いノボラック型フェノール樹脂を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記樹脂を高収率で製造できる製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

- 10 本発明のノボラック型フェノール樹脂の製造方法は、フェノール類と、フェノール類 1 モルに対して 0.40 モル～0.93 モルのアルデヒド類とを、フェノール類 100 質量部に対して 25 質量部以上のリン酸類の存在下で不均一系反応させる工程を有することを特徴とする。本発明の製造方法によれば、フェノール類
- 15 モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量や分散比が制御されたノボラック型フェノール樹脂を高収率で得ることが可能となり、製造コストの大幅な低減が可能となる。

- 本発明のノボラック型フェノール樹脂の製造方法において、アルデヒド類の配合量がフェノール類 1 モルに対して 0.80 モル
- 20 以上 0.93 モル以下の範囲では、本発明第一のノボラック型フェノール樹脂を高収率で製造することができる。また、アルデヒド類の配合量がフェノール類 1 モルに対して 0.40 モル以上 0.80 モル未満の範囲では、本発明第二のノボラック型フェノール樹脂を高収率で製造することができる。

- 25 次に、本発明第一のノボラック型フェノール樹脂は、ゲル濾過クロマトグラフの面積法による測定でフェノール類モノマーとフェノール類ダイマーの合計含有量が 10 % 以下、好ましくは 5 % 以下、かつゲル濾過クロマトグラフ測定による重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との分散比 (M_w/M_n) が

1. 1～3. 0であることを特徴とする。

5 本発明第一のノボラック型フェノール樹脂は、従来型の樹脂に比べてフェノール類モノマーは極めて少なく、フェノール類ダイマーも大幅に低減されているため、作業環境の汚染やフォトレジスト分野での生産効率の低下などの問題を改善することができる。また、従来型高分子量樹脂とほぼ同等の架橋密度及び従来型低分子

10 量樹脂とほぼ同等の熔融粘度を発現するため、成形性、流動性等を損なうことなく、耐熱性、機械的強度等の向上を図ることができる。

15 また、本発明第二のノボラック型フェノール樹脂は、ゲル濾過クロマトグラフの面積法による測定でフェノール類モノマーの含有量が3%以下かつフェノール類ダイマーの含有量が10%～75%、好ましくは20%～60%、ゲル濾過クロマトグラフ測定による重量平均分子量(M_w)が300～1000、かつ重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との分散比(M_w/M_n)が1.1～1.8であることを特徴とする。

20 本発明第二のノボラック型フェノール樹脂は、従来型樹脂よりもフェノール類モノマーが極めて少ないため、作業環境の汚染などの生産効率の問題を改善することができる。また、分子量分布が狭く熔融粘度が低い樹脂が得られるため、例えばエポキシ樹脂用ベースレジン、エポキシ樹脂用硬化剤をはじめとして、積層板、

図面の簡単な説明

25 図1は、本発明第一のノボラック型フェノール樹脂（以下、「ノボラック樹脂」という）の一例（実施例1）のゲル濾過クロマトグラフ（以下、「GPC」という）チャート図であり、図2は、本発明第二のノボラック樹脂の一例（実施例7）のGPCチャート図であり、図3は、本発明第二のノボラック樹脂の一例

(実施例 9) の G P C チャート図であり、図 4 は、比較例 6 のノボラック樹脂の G P C チャート図であり、図 5 は、比較例 7 のノボラック樹脂の G P C チャート図である。図中、1 はフェノール類モノマーに相当するピーク、2 はフェノール類ダイマーに相当するピークである。

発明を実施するための最良の形態

〔ノボラック樹脂の製造方法〕

本発明のノボラック樹脂の製造方法は、原料としてフェノール類及びアルデヒド類、酸触媒としてリン酸を必須とし、これらから形成される二相分離状態を機械的攪拌、超音波等により、かき混ぜ混合した、二相（有機相と水相）が交じり合った白濁状の不
10 均一反応系において、フェノール類とアルデヒド類との反応を進めて縮合物（樹脂）を合成する。次に、例えば非水溶性有機溶剤（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）を添加混合して該縮合物を溶解し、かき混ぜ混合を止めて静置し、有機相（有機溶剤相）と水相（リン酸水溶液相）とに分離させる。その後、水相を除去して回収を図る一方、有機相については湯水洗及び／又は中和した後、有機溶剤を蒸留回収することによって
15 ノボラック樹脂を製造する。

本発明の製造方法は、相分離反応を利用しているため、攪拌効率は極めて重要であり、反応系中の両相を微細化して界面の表面積をできる限り増加させることが反応効率の面から望ましく、これによりアルデヒド類（F）とフェノール類（P）の配合モル比（F／P）が 0.80 以上 0.93 以下の範囲ではフェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの、配合モル比（F／P）
25 が 0.40 以上 0.80 未満の範囲ではフェノール類モノマーの樹脂への転化が促進される。

原料として用いるフェノール類としては、例えばフェノール、

クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール等が挙げられる。一方、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。これらの原料は、いずれも例示に限定はされず、またそれぞれ、単独で又は2種以上を併用してもよい。

アルデヒド類（F）とフェノール類（P）の配合モル比（F／P）は、0.40～0.93、好ましくは0.70～0.90である。0.40未満では収率向上の効果が弱まり、0.93を超えると分子量分布幅が広がる傾向がある。ここで、配合モル比（F／P）が0.80以上0.93以下、好ましくは0.82以上0.90以下の範囲では、本発明第一のノボラック樹脂を高収率で製造することができる。また、配合モル比（F／P）が0.40以上0.80未満、好ましくは0.70以上0.78以下の範囲では、本発明第二のノボラック樹脂を高収率で製造することができる。

また、酸触媒として用いるリン酸類は、水の存在下、フェノール類との間で相分離反応の場を形成する重要な役割を果すものであるため、好ましくは水溶液タイプ、例えば89質量％リン酸、75質量％リン酸などが用いられるが、必要に応じて例えばポリリン酸、無水リン酸などを用いてもよい。

リン酸類の配合量は、相分離効果の制御に大きく影響を与え、フェノール類100質量部に対して25質量部以上、好ましくは40質量部以上、より好ましくは50質量部以上である。配合量が25質量部未満では、配合モル比（F／P）が0.80以上0.93以下の範囲では分子量分布幅が広がる傾向があり、配合モル比（F／P）が0.40以上0.80未満の範囲では反応促進効果がみられない傾向がある。なお、70質量部以上のリン酸を使用する場合には、反応系への分割投入により、反応初期の発熱を抑えて安全性を確保することが望ましい。

また、反応系中の水の量は、相分離効果、生産効率に影響を与えるが、一般的には質量基準で40%以下である。水の量が40%を超えると生産効率が低下する可能性がある。

また、フェノール類とアルデヒド類との反応温度は、相分離効果
5 果を高める上で重要であり、一般的には40℃～還流温度、好ましくは80℃～還流温度、より好ましくは還流温度である。反応温度が40℃未満であると反応時間が極めて長くなる上、配合モ
10 ル比（F/P）が0.80以上0.93以下の範囲ではフェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの、配合モル比（F/P）が0.40以上0.80未満の範囲ではフェノール類モノ
マーの低減化ができにくい。なお、反応時間としては、反応温度、
リン酸の配合量、反応系中の含水量などにより異なるが、一般的
には1～10時間程度である。また、反応環境としては、常圧が
15 好適であるが、本発明の特徴である不均一系反応を維持するならば、加圧下又は減圧下で反応を行ってもよい。

本発明方法によって、フェノール類モノマー及びフェノール類
ダイマーの含有量や分散比（Mw/Mn）が制御されたノボラック
樹脂が収率よく得られる理由は、必ずしも明確ではないが次の
ように推察される。

20 多分、フェノール類が主成分の有機相と、リン酸及びアルデヒド類が主成分の水相とが交じり合っている白濁状態の不均一反応系において、有機相中のフェノール類は水相内に溶解込み、リン
酸の触媒作用下にアルデヒド類と反応して水相に共存し得ない縮
25 合物（樹脂）に成長すると、縮合物の溶解能を有する有機相に移動し、さらなる縮合物の成長が抑制ないしは停止されるため高分子
量化が抑制される。このように本発明方法は、水相内でのフェ
ノール類の樹脂化と有機相内での樹脂の高分子量化が抑制される
機構の二液相界面反応を利用しているため、縮合反応終了時点で、
既にフェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量や

分散比 (M_w/M_n) が制御された樹脂が製造される上、大幅な収率の向上が発現されるものと思われる。

5 従って、配合モル比 (F/P) が 0.80 以上 0.93 以下の範囲では、配合モル比 (F/P) が小さくなると、水相内での縮合物の成長が抑制されるため、フェノール類ダイマーは低減され難くなり、逆にモル比が大きくなると水相内での縮合物の高分子量化が促進されるため、フェノール類ダイマーは低減され易くなる。

10 また、配合モル比 (F/P) が 0.40 以上 0.80 未満の範囲では、配合モル比 (F/P) が比較的低い範囲になっている。その範囲内においては、水相内での縮合物の成長が抑制されるため、フェノール類ダイマーが消費され難くなり、その為、収率が多い割には最終製品のフェノール類ダイマーは従来処方と比較して多いという特徴が発現されているのであろう。

15 これらのことから、反応原料配合比やリン酸量の設定が最重要ではあるが、これに関連する相分離形成に必須の水や反応温度も本発明方法の相分離効果を効率的に発現する上で重要であると思慮される。即ち、本発明方法は、上述の推察理由に基づく適正な反応条件の設定により、フェノール類モノマー及びフェノール類
20 ダイマーの含有量や分散比 (M_w/M_n) が制御されたノボラック樹脂を高収量で製造することができるものと推察される。

[第一のノボラック樹脂]

本発明第一のノボラック樹脂は、GPCの面積法による測定でフェノール類モノマーとフェノール類ダイマーの合計含有量が 1
25 0% 以下、好ましくは 5% 以下である。フェノール類モノマーとフェノール類ダイマーの合計含有量が 10% 以下であれば、従来樹脂の諸問題、特にフェノール類ダイマーに起因する諸問題を解消することができる。

また、GPC測定による重量平均分子量 (M_w) と数平均分子

量 (M_n) との分散比 (M_w/M_n) が 1.1 ~ 3.0、好ましくは 1.5 ~ 2.0 である。分散比 (M_w/M_n) の数値が小さいほど分子量分布幅が狭い樹脂であることを意味しており、この分散比が 1.1 以上であればフェノール類ダイマーの含有量が少なく、3.0 以下であれば樹脂合成に適した分子量となる。

また、重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは 800 ~ 3700、より好ましくは 900 ~ 3500 である。 M_w が 800 以上であれば固結を生じない適度な軟化点を有し、3700 以下であれば流動性が優れる。

10 本発明第一のノボラック樹脂の製造方法は特に限定されないが、配合モル比 (F/P) が 0.80 以上 0.93 以下である本発明の製造方法によって、高収率で製造することができる。

[第二のノボラック樹脂]

本発明第二のノボラック樹脂は、GPC の面積法による測定で
15 フェノール類モノマーの含有量が 3% 以下、好ましくは 1% 以下、かつフェノール類ダイマーの含有量が 10% ~ 75%、好ましくは 20% ~ 60% である。フェノール類モノマーの含有量が 3% 以下であれば、作業環境の問題をはじめとするフェノール類モノマーに起因する諸問題を解決することができる。また、フェノール
20 類ダイマーの含有量が 10% 以上であれば流動性が優れ、75% 以下であれば耐熱性が優れる。

また、GPC 測定による重量平均分子量 (M_w) が 300 ~ 1000、好ましくは 330 ~ 900、かつ重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との分散比 (M_w/M_n) が 1.1 ~ 1.8、好ましくは 1.2 ~ 1.7 である。 M_w が 300 以上
25 であれば耐熱性が優れ、1000 以下であれば流動性が優れる。また、分散比 (M_w/M_n) は、樹脂が本来有する多分子性の観点から、単分散に近づく 1.1 未満にすることは困難であり、1.8 以下であれば流動性が優れる。

本発明第二のノボラック樹脂の製造方法は特に限定されないが、配合モル比（F／P）が0.40以上0.80未満である本発明の製造方法によって、高収率で製造することができる。

〔実施例〕

- 5 次、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、得られたノボラック樹脂の特性は下記の試験法により測定した。

（1）分散比

- 10 東ソー株式会社製ゲル濾過クロマトグラフ8020シリーズビルドアップシステム（カラム：G2000H_{XL}＋G4000H_{XL}、検出器：UV254nm、キャリアー：テトラヒドロフラン1ml/min、カラム温度：38℃）測定による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）を求めて分散比（M_w／M_n）を算出した。

- 15 （2）フェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量（％）

分子量分布の全面積に対するフェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの面積を百分率で表示する面積法によって測定した。

- 20 （3）軟化点（℃）

JIS-K6910に記載された環球法に準拠し、株式会社メイトック製 環球式自動軟化点測定装置 ASP-MGK2を使用して測定した。

＜実施例1＞

- 25 温度計、攪拌装置、還流冷却器を備えた反応容器内に、フェノール（P）193g、37質量％ホルマリン（F）142g（F／P＝0.85）、89質量％リン酸116g（53.4％／P）を仕込んだ後、攪拌混合により形成される白濁状態（2相混合物）のもとで、徐々に還流温度（98～102℃）まで昇温

し、さらに同温度で6時間縮合反応を行なってから反応を停止し、生成した縮合物から少量の試料を採取した。

次いで、攪拌混合しながらメチルイソブチルケトンを追加して縮合物を溶解した後、攪拌混合を停止して内容物を分液フラスコ
5 内に移して静置し、メチルイソブチルケトン溶液相（上相）とリン酸水溶液相（下相）に分離させた。次いで、リン酸水溶液相を除去し、メチルイソブチルケトン溶液を数回水洗してリン酸を除いた後、再び内容物を反応容器内に戻し、減圧蒸留によりメチルイソブチルケトンを完全に除去してノボラック樹脂 212 g（収
10 率 110 % / P）を得た。なお、ノボラック樹脂の収率はフェノールの仕込み量（質量基準）に対する百分率で表示した。

また、得られたノボラック樹脂については、冒頭記載の試験法により、特性を測定した。それらの結果を表1に示す。また、得られたノボラック樹脂のGPCチャート図を図1に示す。

15 <実施例 2～6>

配合を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にしてノボラック樹脂を得、同様の測定を行った。これらの結果を表1に示す。なお、表1中の「N. D.」は、検出されなかったことを意味する。

20

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
配合 (質量基準)	フェノール	193	193	193	193	—	—
	オルソクレゾール	—	—	—	—	193	—
	メタクレゾール	—	—	—	—	—	193
	37質量%ホルマリン	142	142	133	150	123	123
	89質量%リン酸	116	155	405	155	116	116
	蔞酸	—	—	—	—	—	—
	F/P(モル比)	0.85	0.85	0.825	0.90	0.85	0.85
	リン酸配合量(%/P)	53.4	71.5	187	71.5	53.4	53.4
ノボラック樹脂の特性	数平均分子量(Mn)	741	866	656	1153	865	706
	重量平均分子量(Mw)	1469	1545	961	3487	1328	1238
	分散比(Mw/Mn)	2.0	1.8	1.5	3.0	1.5	1.7
	フェノール類モノマー(%)	0.3	0.4	0.4	N.D.	N.D.	0.3
	フェノール類ダイマー(%)	5.5	4.4	4.0	3.4	7.9	9.0
	軟化点(℃)	106	106	98	128	94.2	132
	収率(%/P)	110	106	110	109	107	106

＜実施例 7 ～ 11＞

- 5 配合を表 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にしてノボラック樹脂を得、同様の測定を行った。これらの結果を表 2 に示す。なお、表 2 中の「N. D.」は、検出されなかったことを意味する。また、実施例 7、実施例 9 で得られたノボラック樹脂の GPC チャート図を、それぞれ図 2、図 3 に示す。

表 2

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
配合 (質量基準)	フェノール	193	193	193	193	—
	オルソクレゾール	—	—	—	—	199
	メタクレゾール	—	—	—	—	—
	37質量%ホルマリン	130	100	83	75	90
	89質量%リン酸	116	116	116	116	120
	砒酸	—	—	—	—	—
	F/P (モル比)	0.78	0.60	0.50	0.45	0.60
	リン酸配合量(%/P)	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
ノボラック樹脂の特性	数平均分子量(Mn)	566	331	287	355	439
	重量平均分子量(Mw)	906	417	340	395	539
	分散比(Mw/Mn)	1.6	1.3	1.2	1.11	1.2
	フェノール類モノマー(%)	0.2	1.2	1.0	N.D.	N.D.
	フェノール類ダイマー(%)	12.2	42.4	55.6	68.6	45.4
	軟化点(℃)	89.1	50.1	42.1	室温で 液状	44.3
	収率(%/P)	109	103	91	84	105

<比較例 1～4>

- 5 配合を表 3 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にしてノボラック樹脂を得、同様の測定を行った。これらの結果を表 3 に示す。なお、表 3 中の「N. D.」は、検出されなかったことを意味する。

表 3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合 (質量基準)	フェノール	193	193	193	193
	オルソクレゾール	—	—	—	—
	メタクレゾール	—	—	—	—
	37質量%ホルマリン	158	100	142	58
	89質量%リン酸	116	19	19	116
	蔞酸	—	—	—	—
	F/P(モル比)	0.95	0.60	0.85	0.35
	リン酸配合量(%/P)	53.4	8.8	8.8	53.4
ノボラック樹脂の特性	数平均分子量(Mn)	1660	517	916	342
	重量平均分子量(Mw)	28012	765	3345	372
	分散比(Mw/Mn)	16.9	1.5	3.66	1.09
	フェノール類モノマー(%)	N.D.	N.D.	1.2	N.D.
	フェノール類ダイマー(%)	1.5	25.6	11.4	74.2
	軟化点(℃)	150	72.3	108.2	室温で 液状
	収率(%/P)	112	88	96	67

＜比較例 5＞

- 5 温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、フェノール(P) 193 g、37質量%ホルマリン(F) 142 g (F/P=0.85)、蔞酸0.97 g (0.5%/P)を仕込んだ後、徐々に還流温度(98~102℃)まで昇温して同温度で6時間縮合反応を行ない、減圧濃縮してノボラック樹脂199 g (収率103%/P)を得た。得られたノボラック樹脂については、実施例1と同様の測定を行った。これらの結果を表4に示す。
- 10

＜比較例 6, 7＞

配合を表 3 に示すように変更した以外は比較例 5 と同様にしてノボラック樹脂を得、同様の測定を行った。これらの結果を表 4 に示す。また、得られたノボラック樹脂の G P C チャート図を、

5 それぞれ図 4、図 5 に示す。

表 4

		比較例 5	比較例 6	比較例 7
配合 (質量基準)	フェノール	193	193	193
	オルソクレゾール	—	—	—
	メタクレゾール	—	—	—
	37質量%ホルマリン	142	130	83
	89質量%リン酸	—	—	—
	珪酸	0.97	0.97	0.97
	F/P (モル比)	0.85	0.78	0.50
	リン酸配合量 (%/P)	—	—	—
ノボラック樹脂の特性	数平均分子量 (Mn)	837	673	432
	重量平均分子量 (Mw)	4287	2165	651
	分散比 (Mw/Mn)	5.1	3.2	1.5
	フェノール類モノマー (%)	2.5	1.2	0.5
	フェノール類ダイマー (%)	9.4	11.2	26.4
	軟化点 (°C)	115	106.8	68.4
	収率 (%/P)	103	97	75

10 ＜実施例 12＞

ノボラック型フェノール樹脂（旭有機材工業（株）製 S P 6 1 0）100 g を溶解し、実施例 9 で製造したノボラック樹脂 5 g

を熔融混合した後、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランを1 g 添加して樹脂組成物を得た。

- 次に、実験室用スピードミキサー内に約140～150℃に予熱したフラタリーサンドを5000 g、上記樹脂組成物を75 g 5 入れて50秒間混練した後、あらかじめ冷却水75 gにヘキサメチレンテトラミン11.3 gを溶解させたものを全量添加するとともに、形成された塊状物が粒状に崩壊するまで送風冷却し、最後にステアリン酸カルシウム5 gを添加したのち15秒間混合してレジンコーテッドサンド（以下単に「RCS」という）を得た。 10 得られたRCSの特性は下記の試験法により測定した。結果を表5に示す。

（4）曲げ強度（N/cm²）

JIS K-6910（試験片の焼成条件：250℃で60秒間）に準拠して測定した。

- 15 （5）ヤニ発生量（mg）

- ガラス試験管（内径16 mm×長さ180 mm）内に曲げ強度測定用試験片（10 mm×10 mm×60 mm）を入れた後、試験管の開口部付近にあらかじめ秤量したガラスウール（0.180 mg）を挿入した。次に、炉内温度が600℃に保持された管 20 状加熱炉内に前記測定器を入れて6分間曝熱処理した後、常温まで放置冷却し、ガラスウールの質量を測定した。この曝熱後のガラスウールの質量から曝熱前の質量を差し引いて、ヤニ発生量として算出した。

＜比較例8，9＞

- 25 樹脂組成物の配合を表4に示すように変更した以外は実施例12と同様にして樹脂組成物及びRCSを得、同様の測定を行った。これらの結果を表5に示す。

表 5

			実施例12	比較例8	比較例9
樹脂組成物	配合 (質量基準)	ノボラック型フェノール樹脂 (SP610)	100	100	100
		実施例9のノボラック樹脂	5	—	—
		エチレンビスステアロアマイド	—	2	—
		γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	1	1	1
RCS	配合 (質量基準)	フタリ-サント	100	100	100
		樹脂組成物	1.5	1.5	1.5
		ヘキサメチレンテトラミン	0.225	0.225	0.225
	特性	曲げ強度 (N/cm ²)	525	520	400
		ヤニ発生量 (mg)	2.9	3.7	3.0

表5から明らかなように、本発明第二のノボラック樹脂は、従来の鋳型材料の改質剤として汎用されているエチレンビスステアロアマイドの様な活剤と比して、ヤニの発生を抑制することができ、かつ鋳型強度を改善することができるので非常に有益である。

産業上の利用可能性

本発明第一のノボラック樹脂は、従来型樹脂よりもフェノール類モノマーは極めて少なく、フェノール類ダイマーも大幅に低減されているため、作業環境の汚染やフォトレジスト分野での生産効率の低下などの問題を改善することができる。

また、硬化物は、従来型高分子量樹脂と同等の架橋密度及び従来型低分子量樹脂とほぼ同等の熔融粘度を発現するため、成形性、流動性等を損なうことなく、耐熱性、機械的強度等の向上を図ることができる。

そのため、例えばエポキシ樹脂用ベースレジン、エポキシ樹脂

用硬化剤をはじめとして例えば I C 封止剤、積層板、鋳型用材料、成形材料等の環境対応型バインダーとして有用である。

5 本発明第二のノボラック型フェノール樹脂は、従来型樹脂よりもフェノール類モノマーが極めて少ないため、作業環境の汚染などや生産効率のなどの問題を改善することができる。また、分子量分布が狭く溶融粘度が低いため、例えばエポキシ樹脂用ベースレジン、エポキシ樹脂用硬化剤をはじめとして、積層板、鋳型用材料、成形材料等のバインダーとして好適に使用される。

10 また、本発明の製造方法によれば本発明第一及び第二のノボラック樹脂を高収率で得ることが可能となり、製造コストの大幅な低減が可能となる。

請求の範囲

1. フェノール類と、フェノール類 1 モルに対して 0.40 モル
～ 0.93 モルのアルデヒド類とを、フェノール類 100 質量部
に対して 25 質量部以上のリン酸類の存在下で不均一系反応させ
5 る工程を有することを特徴とするノボラック型フェノール樹脂の
製造方法。
2. アルデヒド類の配合量がフェノール類 1 モルに対して 0.8
0 モル以上 0.93 モル以下であることを特徴とする請求の範囲
第 1 項に記載のノボラック型フェノール樹脂の製造方法。
- 10 3. アルデヒド類の配合量がフェノール類 1 モルに対して 0.4
0 モル以上 0.80 モル未満であることを特徴とする請求の範囲
第 1 項に記載のノボラック型フェノール樹脂の製造方法。
4. ゲル濾過クロマトグラフの面積法による測定でフェノール類
モノマーとフェノール類ダイマーの合計含有量が 10 % 以下、か
15 つゲル濾過クロマトグラフ測定による重量平均分子量 (M_w) と
数平均分子量 (M_n) との分散比 (M_w/M_n) が 1.1 ～ 3.
0 であることを特徴とするノボラック型フェノール樹脂。
5. 前記フェノール類モノマーとフェノール類ダイマーの合計含
有量が 5 % 以下であることを特徴とする請求の範囲第 4 項に記載
20 のノボラック型フェノール樹脂。
6. ゲル濾過クロマトグラフの面積法による測定でフェノール類
モノマーの含有量が 3 % 以下かつフェノール類ダイマーの含有量
が 10 % ～ 75 %、ゲル濾過クロマトグラフ測定による重量平均
分子量 (M_w) が 300 ～ 1000、かつ重量平均分子量 (M_w)
25 と数平均分子量 (M_n) との分散比 (M_w/M_n) が 1.1
～ 1.8 であることを特徴とするノボラック型フェノール樹脂。
7. 前記フェノール類ダイマーの含有量が 20 % ～ 60 % である
ことを特徴とする請求の範囲第 6 項に記載のノボラック型フェ
ノール樹脂。

図 1

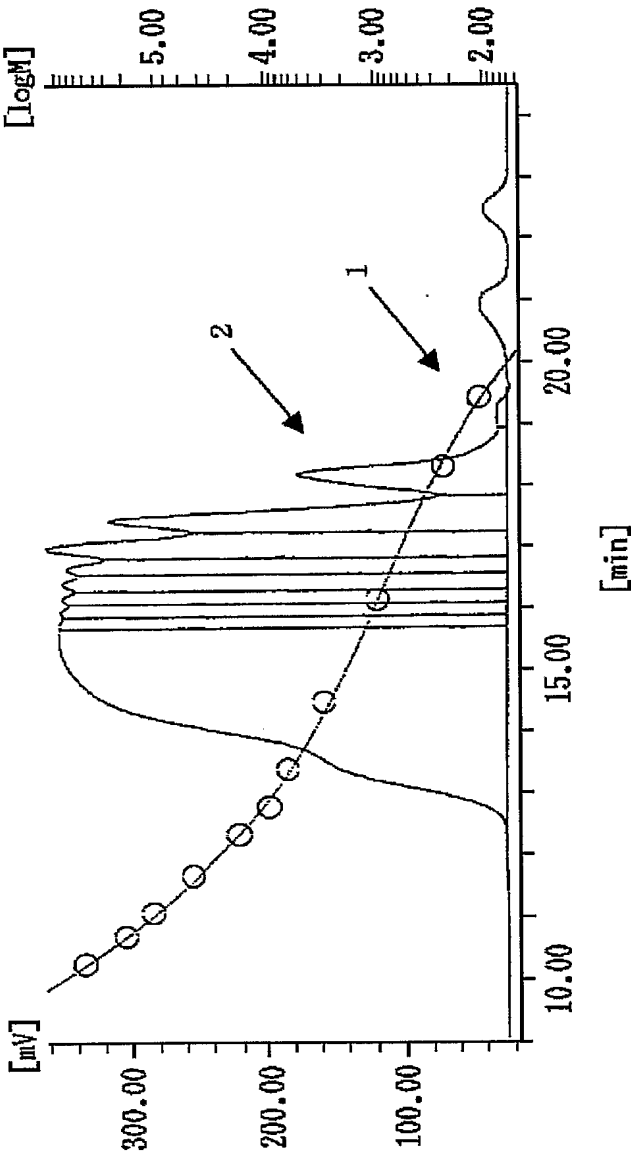


図 2

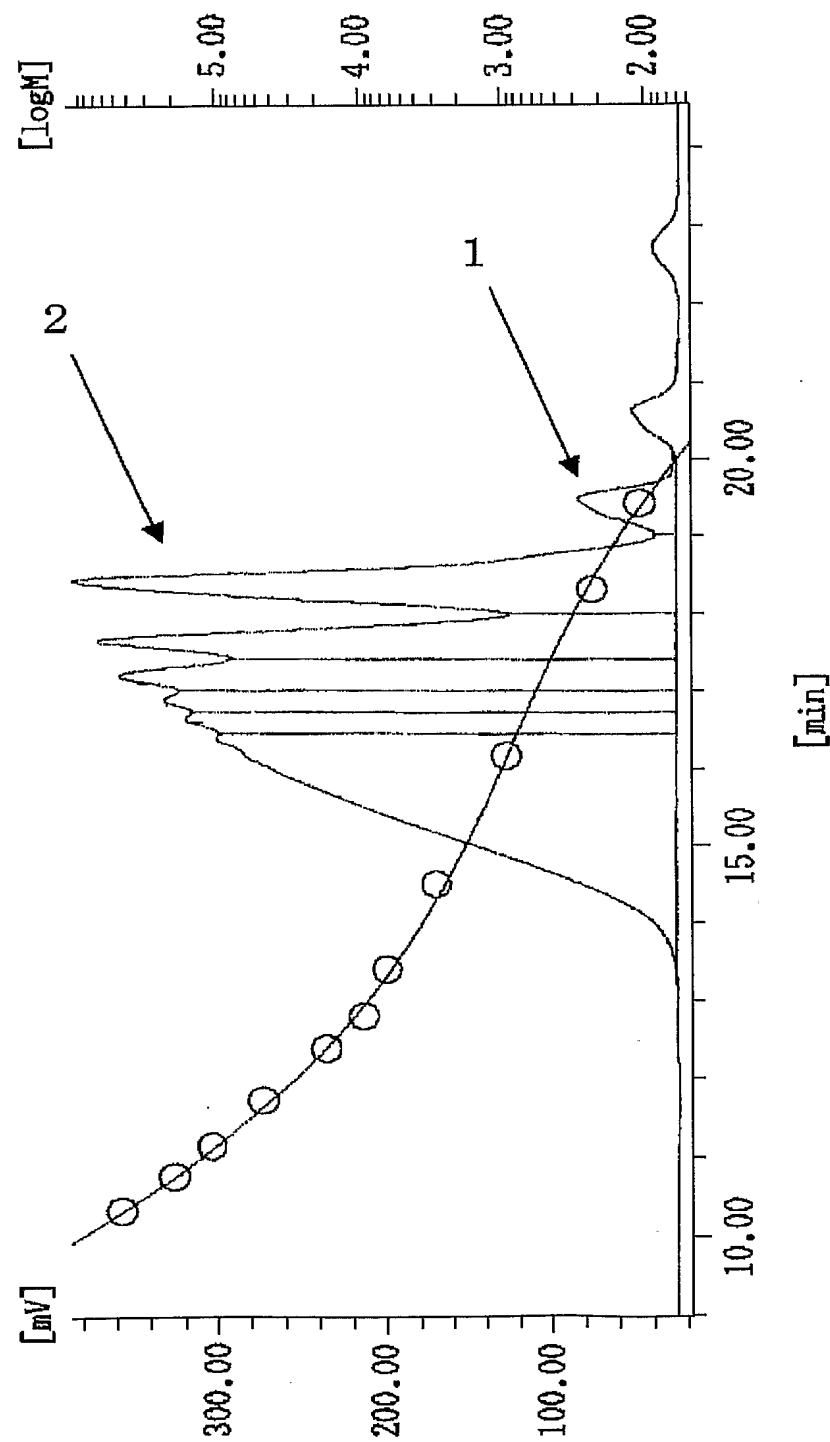


図 3

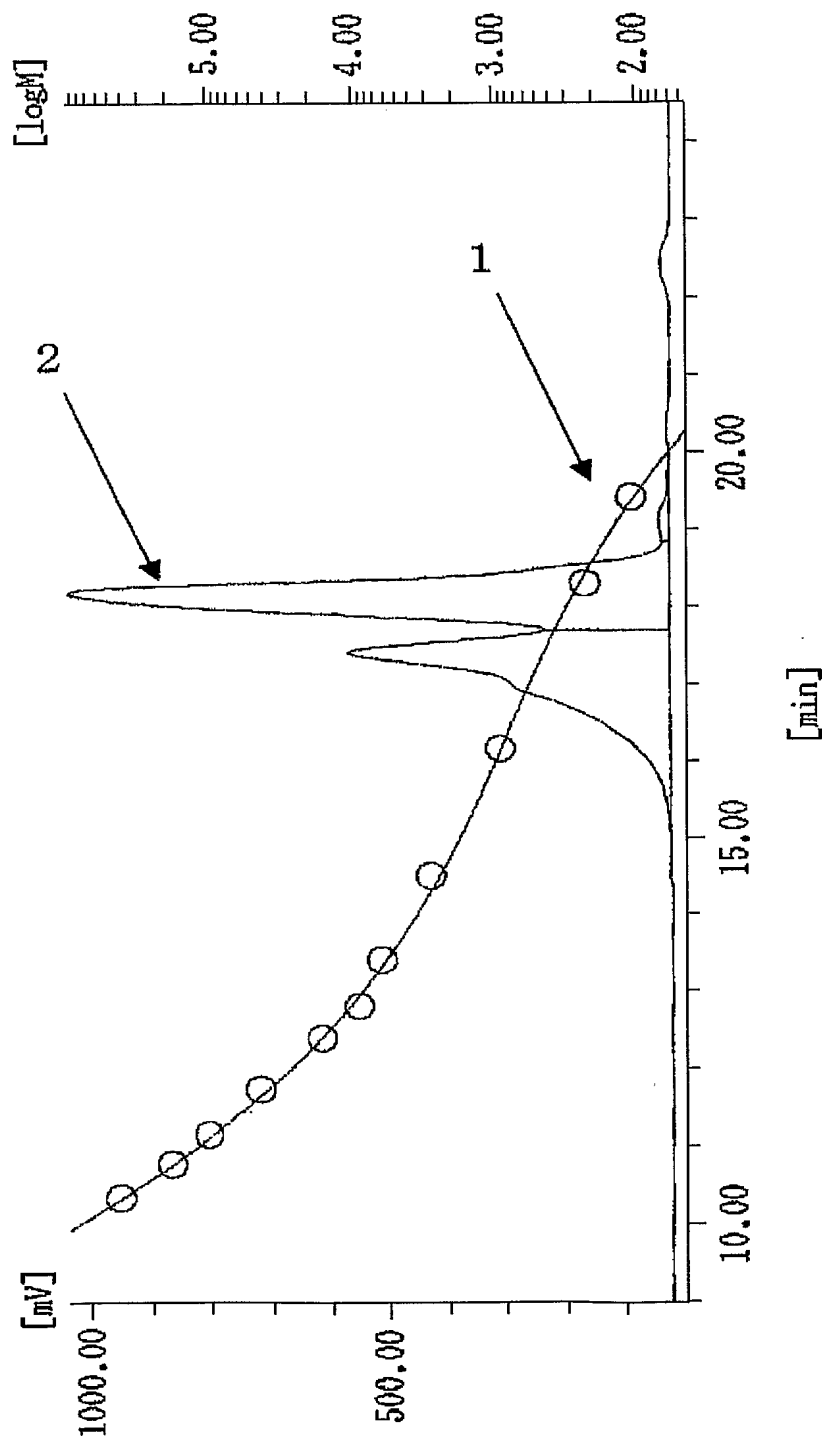


図 4

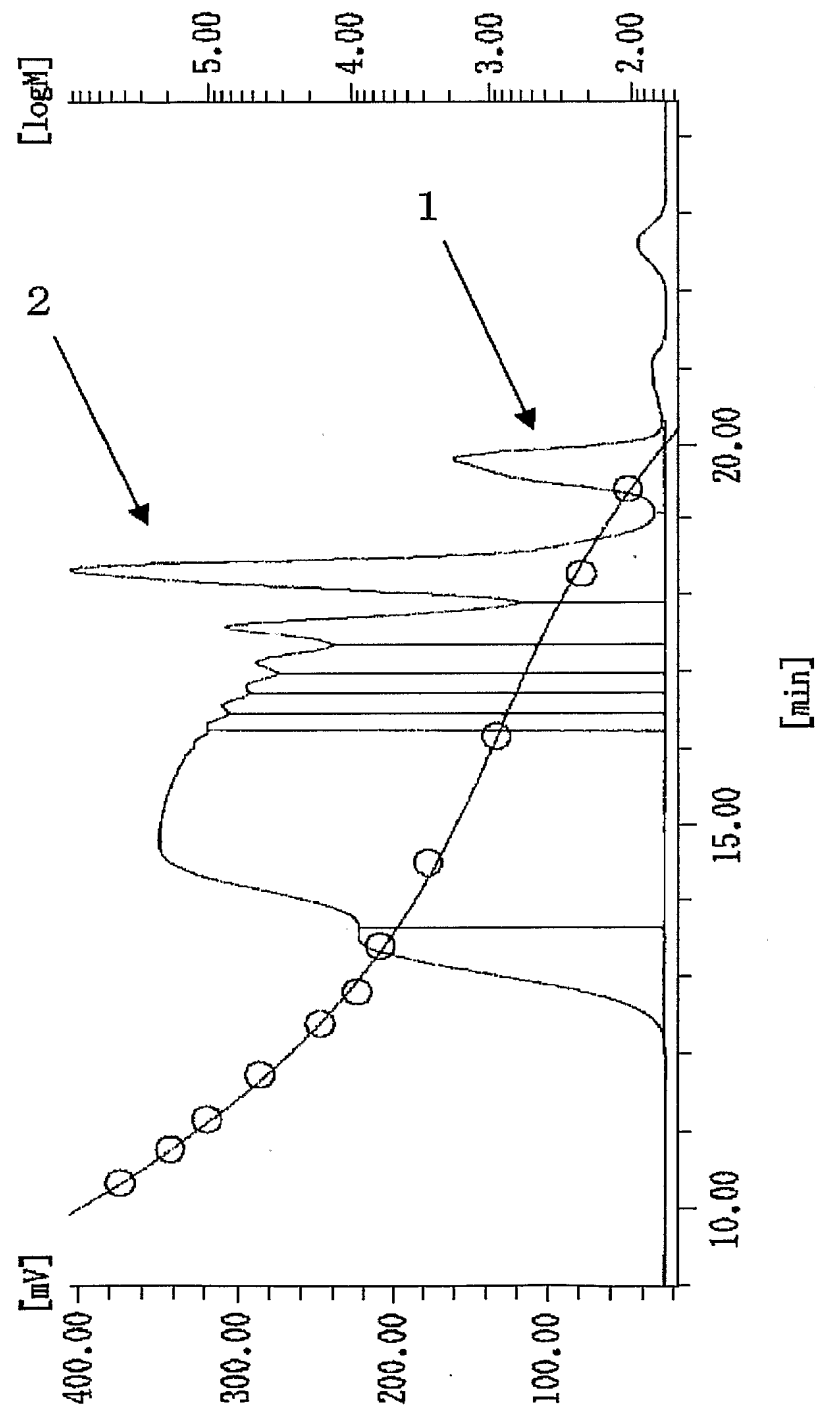
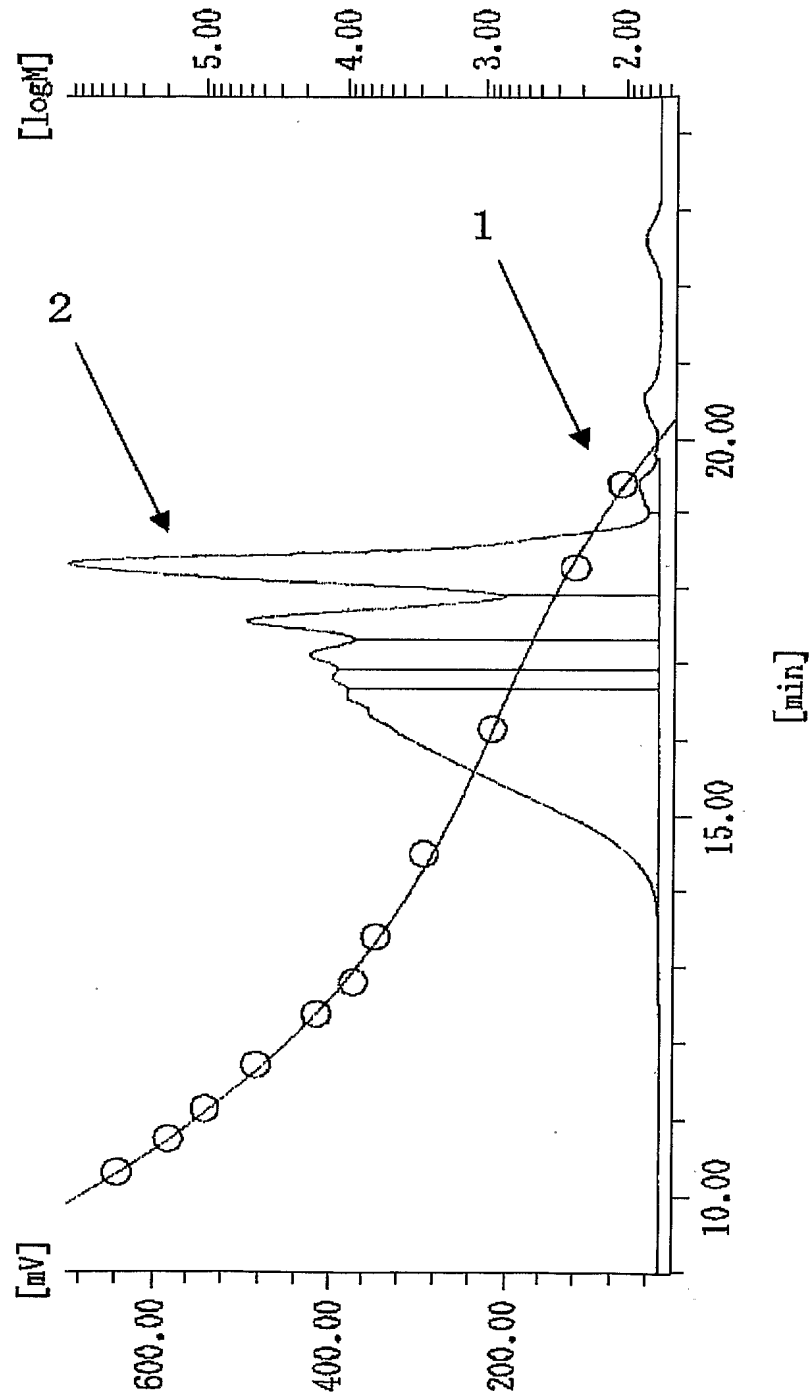


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G8/00-8/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-158352 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 16 June, 1998 (16.06.98), Claims 1 to 3; page 4; table 1 (Family: none)	4, 6, 7 1-3, 5
X A	JP 2001-172348 A (Sumitomo Durez Co., Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claim 1; page 3; table 1 (Family: none)	4 1-3, 5-7
X A	JP 6-49159 A (Sumitomo Durez Co., Ltd.), 22 February, 1994 (22.02.94), Claims 1 to 3; page 4; table 1 (Family: none)	4-6 1-3, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
14 February, 2003 (14.02.03)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2003 (25.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11924

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 63-275620 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 14 November, 1988 (14.11.88), Claim 1; page 7, upper left column; table 1 (Family: none)	4, 5 1-3, 6-7
X A	JP 62-119220 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 30 May, 1987 (30.05.87), Claim 1; page 4, lower right column; table 1 (Family: none)	4, 5 1-3, 6-7
X A	JP 2-70717 A (Sumitomo Durez Co., Ltd.), 09 March, 1990 (09.03.90), Claim 1; page 4, upper right column; table 1 (Family: none)	4, 5 1-3, 6-7
P, X P, A	JP 2002-105157 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claim 1; page 5; table 1 (Family: none)	4 1-3, 5-7
P, X P, A	JP 2002-128849 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 09 May, 2002 (09.05.02), Claim 1; page 4; table 1 (Family: none)	4 1-3, 5-7
P, X P, A	JP 2002-249532 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claim 1; page 5, left column; table 1 (Family: none)	4-6 1-3, 7
P, X P, A	JP 2002-194041 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claim 1; page 6, left column; table 2 (Family: none)	4, 5 1-3, 6-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11924

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

As a result of search, "a phenolic novolak" as set forth in claims 4 and 5 is revealed to be not novel, because it is disclosed in documents cited in Box C. Thus, there is no technical relationship between claims 1-3 and claims 4 and 5 involving one or more of the same or corresponding matters considered as special technical features within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Further, "a phenolic novolak" as set forth in claims 6 and 7 is revealed to be not novel, because it is disclosed in documents cited in Box C. Thus, there is no technical relationship between claims 1-3 and claims 6 and 7 involving (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11924

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

one or more of the same or corresponding matters considered as special technical features within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Additionally, there is no technical relationship between claims 4 and 5 and claims 6 and 7 involving one or more of the same or corresponding matters considered as special technical features within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

As described above, claims 1 to 7 do not comply with the requirements of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08G 8/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08G 8/00- 8/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
 REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 10-158352 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1998. 06. 16 請求項1-3, 第4頁表1 (ファミリーなし)	4, 6, 7 1-3, 5
X A	JP 2001-172348 A (住友デュレズ株式会社) 2001. 06. 26 請求項1, 第3頁表1 (ファミリーなし)	4 1-3, 5-7
X A	JP 6-49159 A (住友デュレズ株式会社) 1994. 02. 22 請求項1-3, 第4頁表1 (ファミリーなし)	4-6 1-3, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 02. 03

国際調査報告の発送日

25.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

關 政 立



4 J

3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 63-275620 A (荒川化学工業株式会社) 1988. 11. 14 特許請求の範囲①, 第7頁左上欄第1表 (ファミリーなし)	4, 5 1-3, 6-7
X A	JP 62-119220 A (荒川化学工業株式会社) 1987. 05. 30 特許請求の範囲①, 第4頁右下欄第1表 (ファミリーなし)	4, 5 1-3, 6-7
X A	JP 2-70717 A (住友デュレズ株式会社) 1990. 03. 09 特許請求の範囲(1), 第4頁右上欄表1 (ファミリーなし)	4, 5 1-3, 6-7
P, X P, A	JP 2002-105157 A (住友ベークライト株式会社) 2002. 04. 10 請求項1, 第5頁表1 (ファミリーなし)	4 1-3, 5-7
P, X P, A	JP 2002-128849 A (住友ベークライト株式会社) 2002. 05. 09 請求項1, 第4頁表1 (ファミリーなし)	4 1-3, 5-7
P, X P, A	JP 2002-249532 A (住友ベークライト株式会社) 2002. 09. 06 請求項1, 第5頁左欄表1 (ファミリーなし)	4-6 1-3, 7
P, X P, A	JP 2002-194041 A (住友ベークライト株式会社) 2002. 07. 10 請求項1, 第6頁左欄表2 (ファミリーなし)	4, 5 1-3, 6-7

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

調査の結果、請求の範囲4及び5に記載の「ノボラック型フェノール樹脂」は、C欄に記載の文献に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。したがって、請求の範囲1～3と請求の範囲4及び5との間にPCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」と考えられる同一又は対応する事項が存在しない。

また、請求の範囲6及び7に記載の「ノボラック型フェノール樹脂」は、C欄に記載の文献に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。したがって、請求の範囲1～3と請求の範囲6及び7との間にPCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」と考えられる同一又は対応する事項が存在しない。

そして、請求の範囲4及び5と、請求の範囲6及び7との間にもPCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」と考えられる同一又は対応する事項が存在しない。

よって、請求の範囲1～7は、発明の単一性を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。